

J. Clin. Chem. Clin. Biochem.
Vol. 20, 1982, pp. 85–90

Direkte Blei-Bestimmung in Urin mit einer neuen Mikromethode der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Schlaufen-AAS)

Von H. Berndt, S. Gücer¹⁾ und J. Messerschmidt

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

(Eingegangen am 29. Juni/15. Oktober 1981)

Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur direkten Blei-Bestimmung in Urin mit der neu entwickelten Schlaufen-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) beschrieben. Bei dieser Technik wird die zu analysierende Substanz auf einer elektrisch geheizten Iridium-Schleife außerhalb der Flamme vorgetrocknet und die Schleife dann über einen präzisen mechanischen Transport in die Flamme eines AA-Spektrometers gebracht. Mit der Schlaufen-AAS werden für leicht und mittel zu verflüchtigende Elemente Nachweisgrenzen erreicht, die etwa zwei Zehnerpotenzen unter denen der üblichen Flammen-AAS liegen. Mit einem zusätzlich in der Flamme befindlichen keramischen Staurohr kann das Nachweisvermögen nochmals um etwa einen Faktor 10 gesteigert werden. Die hohe chemische Resistenz des Iridiums erlaubt es, den Urin unmittelbar auf der Schleife durch eine Säurebehandlung aufzuschließen. Für einen Urin mit einer Blei-Konzentration von 90 µg/l beträgt die relative Standardabweichung etwa 0,04. Die Nachweisgrenzen für Blei wurden in Abhängigkeit vom eingesetzten AA-Spektrometer zu 3 bis 10 µg/l Urin ermittelt. Die Richtigkeit der Bestimmung wurde durch Kontrollurine und durch Parallelanalysen mit der Graphitrohr-AAS belegt.

Direct determination of lead in urine with a new micro-method of flame atomic absorption spectroscopy (loop-AAS)

Summary: This paper describes a method for the direct determination of lead in urine using the newly developed loop AAS. In this technique, the sample to be analyzed is dried outside the flame on an electrically heated iridium loop. The loop is introduced into the flame of an AA-spectrometer by a precise transport mechanism. The detection limits of slightly and medium volatile elements are one or two orders of magnitude lower than those of conventional flame-AAS. By using an additional ceramic stagnation tube arranged in the flame, the power of detection is increased once more by about a factor 10. The high chemical resistance of iridium permits the use of strong acids for decomposition of the urine directly on the loop. The relative standard deviation is about 0.04 for a lead concentration of 90 µg/l. The detection limits are 3 to 10 µg/l depending on the AA-spectrometer used. The accuracy of the method is controlled by the analysis of control urine and by analyzing the same samples by graphite furnace-AAS.

Einführung

In der Literatur werden für den Normalgehalt des Bleis im Urin Werte im Bereich von etwa 10 bis 100 µg/l genannt (1–20). Dabei werden zur Bestimmung vorwiegend die Atomemissions- und -absorptionsspektrometrie (AAS) eingesetzt, wobei in den neueren Arbeiten der Anteil der AAS überwiegt. Die übliche Flammen-AAS ist für die Blei-Bestimmung in diesem Konzentrationsbereich nicht nachweisstark genug, so daß sie nur in Verbindung mit Trenn- und Anreicherungsverfahren (vorwiegend Extraktion) eingesetzt werden kann (20–26). Mit der wesentlich nachweisstärkeren Graphitrohr-AAS kann das Blei in diesem Konzentrationsbereich in

rein wäßrigen Lösungen problemlos bestimmt werden. Soll die Messung dagegen in Urin ausgeführt werden, so ist zugleich eine komplexe organische und anorganische Matrix (vorwiegend Natriumchlorid) anwesend. Hierdurch wird die direkte Bestimmung mit der Graphitrohr-AAS erheblich gestört. Nach B. Welz „findet man . . . bei der Bestimmung von Blei in Urin oft keine Relation zwischen Matrixzusammensetzung und Signallerniedrigung“ (27). „Da der Einfluß auf die Steigung der Eichkurve in jedem Urin anders ist, muß in jedem Fall nach der Additionsmethode gearbeitet werden“ (28). „ . . . es liegt wohl mit Sicherheit eine echte chemische Interferenz vor“ (27).

Auf die verschiedenen Störungen der Blei-Bestimmung in biologischen Materialien ist in mehreren Arbeiten eingehend hingewiesen worden (29–33). Bei einigen Ma-

¹⁾ Heimatanschrift: EGE-Universität, Chemische Fakultät, Izmir, Türkei.

trices, z. B. Blut, können die Störungen – wie etwa *Alt & Massmann* gezeigt haben (30) – durch eine relativ einfache Probenvorbereitung eliminiert werden. So kann die Störung durch Natriumchlorid, das in der Graphitrohrküvette durch seine Molekülbanden einen relativ großen spektralen Untergrund ergibt, durch einen Zusatz von Ammoniumnitrat (Verflüchtigung des Chlorids als NH_4Cl) beseitigt werden (34). Diese Verfahrensweise wird auch zur Blei-Bestimmung in Urin eingesetzt (33). Im allgemeinen wird jedoch auch hier ebenso wie für die Flammen-AAS eine Spuren-Matrix-Trennung vorgeschlagen (z. B. l. c. (35, 36, 37)).

Neben den Ofentechniken und der Flammenteknik wurde die Blei-Bestimmung im Urin auch mit der „*Delves-Cup*“-Methode (38) und ihren Varianten mehrfach untersucht (39–43). Aus diesen Arbeiten ist ersichtlich, daß die Interferenzen bei den Tiegel- und Boot-Methoden im allgemeinen deutlich geringer sind als bei den Ofentechniken. Bei der Bestimmung von Bleikonzentrationen im unteren mg/l-Bereich ist bei dieser Technik keine Probenvorbereitung erforderlich (43). Bei dem üblichen „biologischen“ Konzentrationsbereich ($< 100 \mu\text{g/l}$) ist aber auch bei diesen Methoden eine vorherige Abtrennung des Bleis im allgemeinen erforderlich.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun untersucht, inwieweit die neue Schlaufen-AAS, bei der die zu analysierende Substanz auf einer elektrisch geheizten, hochtemperaturbeständigen Edelmetall-Schlaufe außerhalb der Flamme vorgetrocknet, zersetzt und dann in der Flamme eines AA-Spektrometers verdampft wird (44, 45), zur direkten Blei-Bestimmung in Urinproben im „biologischen“ und im „pathologischen“ Bereich geeignet ist.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Dieser Teil der Arbeit gliedert sich in die Beschreibung der von uns entwickelten Apparatur, den Vorversuchen zur Blei-Bestimmung in Urin und den Bestimmungen mit zwei verschiedenen Schlaufenmaterialien, einschließlich der dabei erhaltenen Ergebnisse.

Beschreibung der Apparatur

Die Untersuchungen wurden mit einer verbesserten Schlaufen-Apparatur nach l. c. (44, 45) ausgeführt. Die Schlaufen-Methode ist eine nachweisstarke Mikromethode der Flammen-AAS, die in ihrer Leistungsfähigkeit zwischen der üblichen Flammen-AAS und der Ofen-AAS liegt. Die zu analysierende Substanz wird auf einer elektrisch geheizten Schlaufe (Pt, Pt-Legierungen, Ir) außerhalb der Flamme aufgetrocknet und dann durch einen präzisen mechanischen Transport elektromagnetisch (44) oder pneumatisch (45) in die Flamme eines Atomabsorptionsspektrometers gebracht. Die ge-

genüber der üblichen Flammen-AAS erhaltenen, wesentlich tieferen Nachweisgrenzen für leicht und mittel zu verflüchtigende Elemente ergeben sich aus folgenden Faktoren:

1. direktes Einbringen der gesamten zu analysierenden Substanz in die Flamme ohne die Zerstäuberverluste beim kontinuierlichen Ansaugen,
2. schnelle Verdampfung durch die geringe Wärmeträgheit der gleichzeitig elektrisch und durch die Flamme thermisch erhitzten Schlaufe und der hieraus resultierenden kurzzeitigen hohen Atomdampfdichte des zu analysierenden Elementes,
3. verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis durch die Abwesenheit von größeren Partikeln (Tröpfchen) in der Flamme (geringere Streulichte effekte) (46, 47),
4. Verwendung eines keramischen Staurohrs zur Erhöhung der Aufenthaltsdauer des Atomdampfes in der Absorptionszone (45).

Bei dieser Variante der Flammen-AAS sind die chemischen Interferenzen deutlich geringer als bei den Graphitrohr-Techniken. Der Nachteil der Schlaufen-AAS liegt eindeutig in der Begrenzung der bestimmbar Elemente durch den Schmelzpunkt des eingesetzten Schlaufenmaterials (Pt, Pt-Legierungen, Ir). Diese Elementgruppe besitzt jedoch den Vorteil einer sehr hohen chemischen Resistenz, so daß sie auch chemisch aggressiven Medien ausgesetzt werden können, ohne sich zu verändern. So zeigte eine Pt-Schlaufe nach 300 Messungen, bei denen jeweils vor der Messung die Probenlösung auf der Schlaufe mit Schwefelsäure abgeraucht wurde, keine Veränderung des Drahtes (44). In der vorliegenden Arbeit wurden mit einer Ir-Schlaufe über 3000 Messungen ausgeführt, bei denen die Proben mit einem Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch abgeraucht wurden, ohne daß die Schlaufe ausgetauscht werden mußte. In Analogie zur *Delves-Cup*-Technik (38) kann auch bei der Schlaufen-AAS zur Erhöhung der Empfindlichkeit mit einem Staurohr gearbeitet werden (45). Dabei verwenden wir anstelle des Nickelrohres ein hoch temperaturbeständiges Keramikrohr (Alsint, Fa. Haldenwanger), das von den Flammengasen nicht angegriffen wird.

Vorversuche

Erste Versuche zur Blei-Bestimmung in Urinproben zeigten, daß bei den beiden Hauptresonanzlinien (217,0 nm und 283,3 nm) ein nichtspezifischer Untergrund gemessen wird. Um eine qualitative Aussage über die Art des Untergrundes machen zu können, wurden die Untergrundspektren einer Urinprobe und des reinen Harnstoffs (organische Hauptkomponente des Urins) aufgenommen (Mc Pherson-Monochromator, Brennweite 1 Meter, Gitter 2400 Striche/mm, Eintritts- und Austrittsspalt jeweils $100 \mu\text{m}$, D_2 -Lampe, photoelektrische Messung). Die in Abbildung 1 wiedergegebenen Spektren zeigen, daß die Urinprobe nahezu über den gesam-

ten Wellenlängenbereich (200 bis 350 nm) bei der AAS-Messung einen nichtspezifischen Untergrund liefert, während der reine Harnstoff dagegen nur im Bereich unterhalb von 260 nm eine meßbare nichtelement-spezifische Absorption ergab. Gleiche Untersuchungen an Natriumchlorid-Lösungen (47) (anorganische Hauptkomponente des Urins) lieferten ein Spektrum, das dem des Urins (Abb. 1) sehr ähnlich ist. Bei reinen NaCl-Lösungen geht allerdings die Absorption bei 200 nm auf einen nicht mehr meßbaren Wert zurück (47), während sie bei den Urinproben zu den kürzeren Wellenlängen hin wieder stark ansteigt. Das in diesem Wellenlängenbereich gegenüber NaCl abweichende Verhalten des Urins läßt sich so erklären, daß zwar die Molekülabsorption des NaCl praktisch vernachlässigbar wird, dafür jedoch von den organischen Komponenten des Urins (z.B. Harnstoff, Abb. 1) ein hoher nichtspezifischer Untergrund verursacht wird.

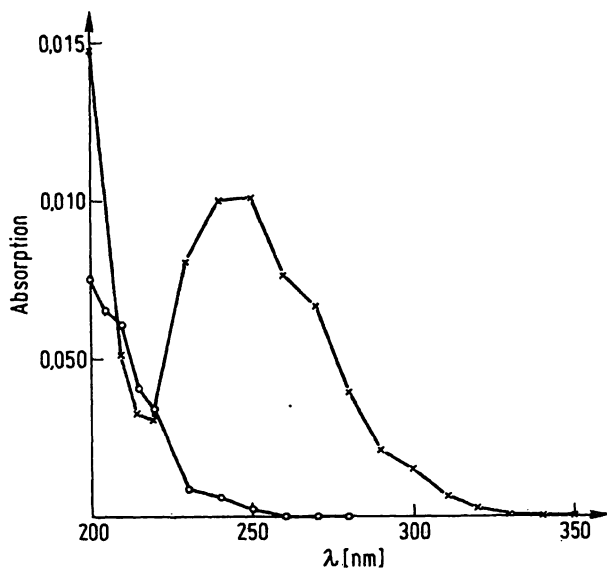


Abb. 1. Nichtspezifische Absorption von jeweils 20 µl einer Harnstofflösung (○—○; 20 g/l) und einer Urinprobe (x—x) (Messung mit einer D₂-Lampe).

Für die Blei-Bestimmung wurde die Apparatur wahlweise mit einer Pt/Ir-Schlaufe (Pt/Ir - 70/30) und einer reinen Ir-Schlaufe eingesetzt. Wie schon bei der Bestimmung von Blei und Cadmium in Trinkwasser gezeigt (44), kann das Blei bereits von einer Pt-Schlaufe (Schmp. Pt = 1774 °C) verdampft werden. Wegen der größeren Formstabilität setzten wir jedoch eine Pt/Ir-Legierung (Pt/Ir - 70/30; Schmelzintervall 1900–1930 °C) als Schlaufenmaterial ein. Bei wiederholten Messungen – auch bei verdünnten Urinproben – blieben deutlich sichtbare Rückstände auf der Schlaufe zurück. Mit der Anzahl der Messungen nahm die Empfindlichkeit der Bestimmung bei der gleichen Urinprobe ständig ab (Abb. 2 – Schlaufe ungespült). Die Oberflächenanalyse der hierbei eingesetzten Pt/Ir-Schlaufe mit einer Mikrosonde ergab, daß auf der Oberfläche Calcium und Phosphor (vermutlich Calciumphosphat) vorhanden waren.

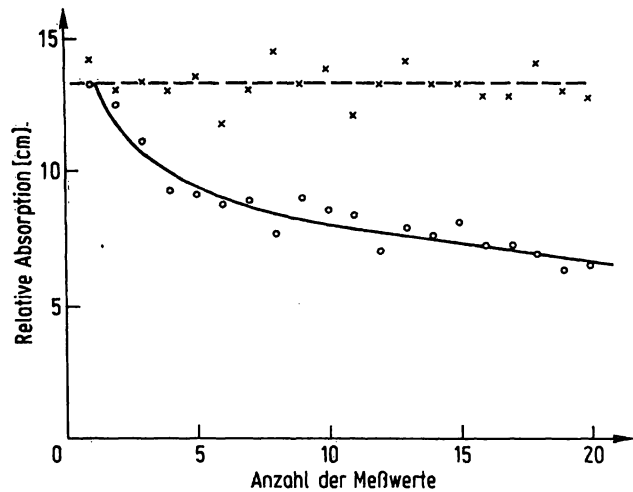


Abb. 2. Einfluß der Zwischenspülung auf das Blei-Signal bei der Bestimmung mit einer Platin/Iridium-Schlaufe. (x = Schlaufe gespült; ○ = Schlaufe ungespült)

Natrium und Chlor konnten nicht nachgewiesen werden. Hiernach kann gefolgert werden, daß das leichter flüchtige Natriumchlorid, das auch im Untergrundspektrum gefunden wurde (Abb. 1), total verflüchtigt wird, während auf der Pt/Ir-Schlaufe das schwerer flüchtige Calciumphosphat als Feststoffmatrix zurück bleibt. Bei der Aufgabe einer neuen Urinprobe muß dann das zu bestimmende Blei aus einer immer größeren Feststoffmenge heraus verdampft werden, so daß sich hierdurch die Empfindlichkeitsabnahme mit zunehmender Probenzahl erklären läßt. Diese Störung kann vermieden werden, wenn die Pt/Ir-Schlaufe nach jedem Bestimmungsschritt mit etwa 1 ml 6 mol/l HCl gespült wird. Die Säure wird dazu mit einer Kolbenpipette langsam über die Schlaufe gegeben, wobei zur Ableitung der Spülflüssigkeit unterhalb der Schlaufe ein kleiner Trichter angeordnet ist. Mit dem zusätzlichen Spülgang werden die störenden Ablagerungen beseitigt, so daß die Empfindlichkeit der Blei-Bestimmung bei wiederholten Messungen konstant bleibt (Abb. 2, Pt/Ir-Schlaufe gespült).

Setzt man anstelle einer Pt/Ir-Legierung das höher aufheizbare reine Iridium (Schmp. 2454 °C) ein, so wird auch nach wiederholten Messungen keine Feststoffablagerung beobachtet. Untersuchungen mit der Mikrosonde zeigten hier, daß bei diesem Schlaufenmaterial keine Calciumphosphat-Rückstände mehr nachweisbar waren. Hierdurch wurde bei wiederholten Messungen an einer Urinprobe stets die gleiche Empfindlichkeit erhalten, ohne daß die bei der Pt/Ir-Schlaufe unbedingt erforderliche Spülung notwendig war. Dies bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Blei-Bestimmung. Durch die schwierige Verarbeitbarkeit von reinem Ir-Draht konnten wir – im Gegensatz zu Pt und Pt/Ir-Legierungen – diese Schlaufen nicht selbst formen. Sie wurden nach unseren Angaben von der Fa. Heraeus/Hanau gefertigt.

Bei den Messungen ohne Staurohr wurde die Signalthöhe als Maß für die Konzentration herangezogen. Bei Ver-

wendung eines keramischen Staurohres zur Empfindlichkeitssteigerung (5 cm-Brenner, Alsint-Rohr: Länge 55 mm, Außen- ϕ 9 mm, Innen- ϕ 6 mm, Mittelbohrung 5 mm) ergab die Peakflächenmessung (Integrationszeit 1,0 s) gegenüber der Peakhöhenmessung eine signifikante Verbesserung der Standardabweichung. Deshalb wurden alle Bestimmungen, bei denen das Staurohr eingesetzt wurde, in Peakflächenmessung ausgeführt, während die zeitlich kürzeren Signale ohne Staurohr über die Peakhöhe ausgewertet wurden.

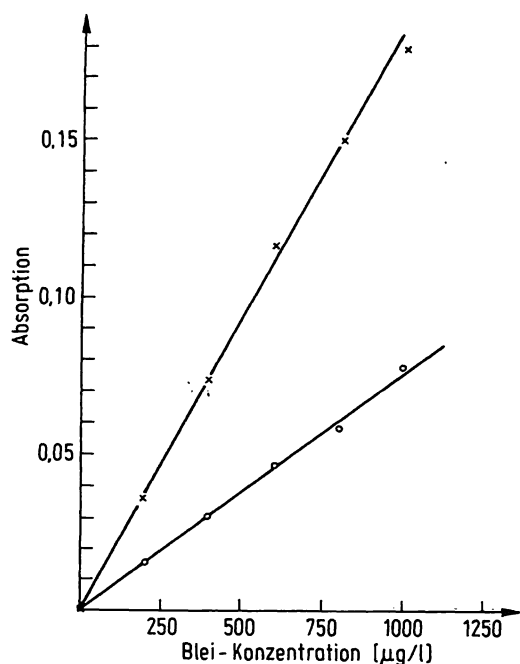


Abb. 3. Vergleich der Empfindlichkeiten der Blei-Bestimmung zwischen einer rein salzsauren Blei-Spurenlösung (o) und einer dotierten Urinprobe (x).

Abbildung 3 zeigt die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Blei-Bestimmung aus einer rein salzsauren Lösung und einem dotierten Urin (Messung mit Untergrundkompensation). Die verschiedenen Steigungen lassen sich durch das Zusammenwirken folgender Faktoren deuten:

- Die Empfindlichkeit ist stark abhängig von dem jeweils anwesenden Anion. So bewirkt etwa die Gegenwart von Sulfat gegenüber Chlorid eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, daß beim Eindampfen der Lösung in Gegenwart von Sulfat-Ionen sich zunächst Bleisulfat bildet, das dann beim Aufheizen der Schlaufe bei höherer Temperatur sehr schnell zersetzt und verdampft wird; dieses wurde bereits bei der Pb-Bestimmung in Trinkwasser beobachtet (44).

- Durch die im Urin enthaltenen Feststoffbestandteile muß das Blei nach dem Verdampfen der flüssigen Komponenten aus einer Feststoffmatrix heraus verdampft werden. Hieraus kann sich gegenüber rein wässrigen Lösungen eine langsamere Verdampfung und damit für die

selbe Pb-Konzentration eine geringere Signalhöhe (Empfindlichkeit) ergeben.

- Umgekehrt kann die Anwesenheit von organischen Komponenten zu einer schnelleren Verdampfung des Elementes führen, wodurch höhere Signale erhalten werden.

Die hier für die Schlaufentechnik angeführten Einflußgrößen auf die Blei-Bestimmung dürften auch bei der Bestimmung mit der Graphitrohrküvette die entscheidenden Ursachen für die stark unterschiedlichen Steigungen bei verschiedenen Urinproben sein (s. Einführung).

Auch mit der Schlaufentechnik wurden bei Pb-dotierten Urinproben unterschiedliche Steigungen erhalten, wobei die Unterschiede allerdings geringer sind als beim Graphitrohrföfen.

Die Schlaufen-AAS bietet die Möglichkeit, organische Proben außerhalb der Flamme direkt auf der Schlaufe mit verschiedenen, auch stark oxidierenden Säuregemischen vor dem Bestimmungsschritt zu zersetzen. Mit Schwefelsäure versetzte Urinproben (Pb dotiert) ergaben teilweise gleiche Steigungen wie frisch angesetzte, schwefelsaure Pb-Spurenlösungen. Bei einigen Urinproben wurden nach der Schwefelsäurebehandlung jedoch stark gekrümmte Kurven erhalten, so daß eine Aussage über Pb-Eigengehalte nicht möglich war. Versuche, durch Zusatz von Ammoniumnitrat zu einer einheitlichen Steigung bei unterschiedlichen Urinen zu gelangen, blieben erfolglos.

Untersuchungen mit verschiedenen Säuren und Säuremischungen ergaben, daß ein Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure die beste Isoformierung der unterschiedlichsten Urinproben bewirkt. Für diese Versuche setzten wir ausschließlich die Ir-Schlaufe ein.

Pb-Bestimmung mit der Pt/Ir-Schlaufe

Da bei der Pt/Ir-Schlaufe die anorganische Matrix nur teilweise mitverdampft wird, ist hier bei allen Bestimmungen das Standardadditionsverfahren erforderlich. Zudem muß nach jeder Bestimmung (s. oben) die Schlaufe mit Salzsäure abgespült werden.

Arbeitsvorschrift

Proben von jeweils 500 μl Urin werden in einem kleinen Kunststoffgefäß mit 500 μl 0,2 mol/l Schwefelsäure und 20 μl einer Bleinitratlösung als Bezugszusatz (z. B. 0, 50, 100, 150, 200 ng Pb absolut) versetzt, die Proben geschüttelt und 20 min in einem Ultraschallbad homogenisiert. Jeweils 20 μl der so erhaltenen Lösungen werden auf die Pt/Ir-Schlaufe der Apparatur nach l. c. (44, 45) aufgegeben, außerhalb der Flamme langsam getrocknet und durch Steigerung der elektrischen Heizleistung die Schwefelsäure abgeraucht. Danach wird die vorgeheizte Schlaufe elektromagnetisch (44) bzw. pneumatisch (45) in die Flamme eines AA-Spektrometers transportiert. Die Höhen der am Spektrometer erhaltenen Impulssignale sind der Pb-Konzentration der Urinprobe proportional. Nach jeder Messung wird die Schlaufe außerhalb der Flamme mit etwa 1 ml 6 mol/l HCl abgespült.

Für einen Kontrollurin mit $90 \pm 30 \mu\text{g/l Pb}$ (Q-PAK, Hyland) wurde eine Pb-Konzentration von $94 \mu\text{g/l}$ gefunden. Die relative Standardabweichung $s_r = s/\bar{x}$ ($N = 20$) betrug 0,052.

Pb-Bestimmung mit der Ir-Schlaufe

Die Ir-Schlaufe wurde mit der verbesserten Schlaufen-Apparatur nach l.c. (45) eingesetzt. Untersuchungen nach dem Standardadditionsverfahren an verschiedenen Urinproben zeigten, daß die Steigungen der erhaltenen Geraden auch hier von der einer reinen Pb-Spurenlösung gleicher Säurekonzentration abweichen. Da die Unterschiede in den Steigungen verhältnismäßig gering sind (s. Abb. 4), dürfte für eine grobe Abschätzung des Pb-Gehaltes im Urin eine Messung gegen eine reine Pb-Spurenlösung gleicher Säurekonzentration ausreichend sein. Zur exakten Ermittlung der Pb-Gehalte muß auch hier nach dem Standardadditionsverfahren gearbeitet werden. Eine Zwischenspülung der Ir-Schlaufe entfällt.

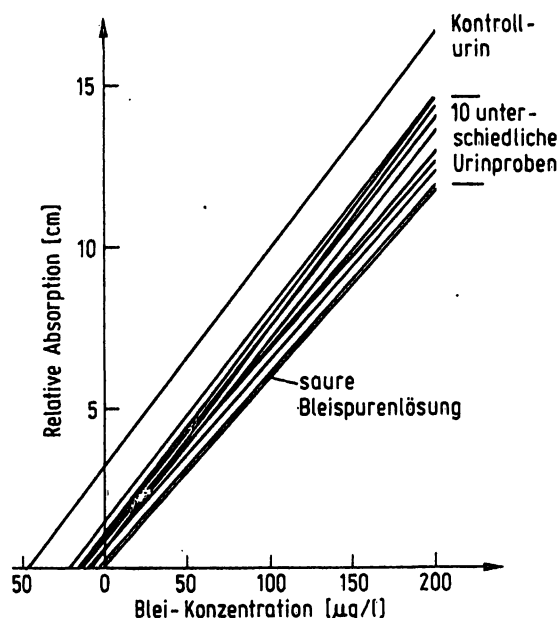


Abb. 4. Blei-Bestimmung mit der Iridium-Schlaufe bei unterschiedlichen Urinproben – Steigungvergleich –.

Um sehr kleine Eigengehalte bestimmen zu können, war es bei einigen Urinproben erforderlich, zur Empfindlichkeitssteigerung die Messungen mit dem Staurohr auszuführen.

Arbeitsvorschrift

Proben von jeweils $500 \mu\text{l}$ Urin werden in einem kleinen Kunststoffgefäß mit $500 \mu\text{l}$ eines Säuregemisches ($0,2 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ und $0,1 \text{ mol/l HNO}_3$) und $20 \mu\text{l}$ einer Bleinitratlösung als Bezugssubstanz (z. B. 0, 50, 100, 150, 200 ng Pb absolut) versetzt, die Proben geschüttelt und 20 min in einem Ultraschallbad homogenisiert. Jeweils $20 \mu\text{l}$ der so erhaltenen Lösungen werden auf die Schlaufe aufgegeben, langsam außerhalb der Flamme aufgetrocknet (Trockenzeit etwa 60 s), die Temperatur zum Abrauchen der Schwefelsäure und zum Zersetzen der organischen Matrix erhöht (etwa 20 s) und die Schlaufe dann in die Flamme des AA-Spektrometers (Luft/Acetylen-Flamme, 5 cm-Brenner, Messung mit Untergrundkompensation) gebracht. Zur schnellen Verdampfung wird die Heizstoßtechnik (44) angewandt.

Bei den Messungen ohne Staurohr erfolgt die Auswertung über die Signalhöhen, bei den Messungen mit Staurohr wird die elektronische Peakflächenmessung gewählt (Integrationszeit 1,0 s).

Sind bei der Bestimmung nur grobe Orientierungswerte gefordert, so kann das Aufstocken der Urinprobe mit einer Pb-Spurenlösung (Standardadditionsverfahren, s. Arbeitsvorschrift) entfallen. Die mit dem Salpeter/Schwefelsäure-Gemisch versetzte Urinprobe wird dann direkt gegen Pb-Spurenlösungen gleicher Säurekonzentration gemessen.

Zur Richtigkeitskontrolle der Methoden wurden sowohl Kontrollurine (Q-PAK, Hyland; Ortho Control Urine II) als auch Urinproben, deren Pb-Gehalt mit der Graphitrohr-AAS ermittelt wurde, herangezogen. Bei den Kontrollurinen (90 bzw. $89 \mu\text{g/l}$) fanden wir mit der Schlaufen-AAS Werte zwischen 80 und $100 \mu\text{g/l}$.

Für Pb-Gehalte in Urinproben verschiedener Herkunft wurden keine signifikanten Unterschiede der Werte bei Parallelbestimmungen mit der Schlaufen-AAS und der Ofen-AAS festgestellt.

Die relative Standardabweichung ($s_r = s/\bar{x}$ bei $N = 10$), bestimmt an den beiden Kontrollurinen, wurde zu 0,037 bzw. 0,039 ermittelt (Messung mit einem Einstrahl-AA-Spektrometer mit D_2 -Kompensation, Ir-Schlaufe ohne Staurohr, Heizstoßtechnik, Peakhöhenauswertung). Für die Bestimmungen mit dem Staurohr betrug die Standardabweichung ($s_r = s/\bar{x}$ bei $N = 10$) 0,054 ($c = 89 \mu\text{g/l}$; Ortho Control Urine II; Peakflächenauswertung – Integrationszeit 1,0 s; Zweistrahl-AA-Spektrometer mit D_2 -Kompensation).

Für die Bestimmungen ohne Staurohr wurden die Nachweisgrenzen (3s-Werte; $N = 30$) in Abhängigkeit vom eingesetzten AA-Spektrometer zu 20^x bis $50^{xx} \mu\text{g/l}$ ermittelt; mit dem Staurohr liegen diese Werte zwischen 3^x und $10^{xx} \mu\text{g/l}$, (x Einstrahl-AA-Spektrometer: besseres Signal-Rauschverhältnis; xx Zweistrahl-AA-Spektrometer). Für Urinproben von nicht bleibelasteten Personen wurden Bleikonzentrationen zwischen 10 und $30 \mu\text{g/l}$ gefunden. In 10 untersuchten Säuglings-Urinproben konnte mit der Schlaufen-AAS kein Blei nachgewiesen werden.

Zusammenfassende Diskussion

Die Schlaufen-AAS ermöglicht es, mit der Flammen-AAS Konzentrationsbereiche zu erfassen, die sonst nur mit der Graphitrohrküvette zugänglich sind. Durch Verwendung einer Schlaufe aus reinem Iridium ist eine hohe chemische Resistenz gegeben, so daß organische Proben direkt auf der Schlaufe mit stark oxidierenden Säuren zersetzt werden können. In dieser Arbeit konnte am Beispiel der Blei-Bestimmung in Urinproben gezeigt werden, daß eine direkte Bestimmung dieses Elementes ohne eine größere Probenvorbereitung möglich ist.

Als Schlaufenmaterialien wurden eine Pt/Ir-Legierung und reines Ir gewählt. Die Untersuchungen zeigten, daß

die Interferenzen bei dem Einsatz der reinen Ir-Schlaufe durch die Möglichkeit, bei einer höheren Temperatur arbeiten zu können, geringer sind als bei einer Schlaufe aus Platin/Iridium. Durch die geringere maximale Arbeitstemperatur ist es bei der Pt/Ir-Schlaufe nicht möglich, die anorganischen Bestandteile des Urins bei der Bestimmung völlig mitzuverdampfen, so daß hier nach jedem Meßvorgang eine zusätzliche Spülung der Schlaufe erforderlich ist. Sind in der Matrix – wie z.B. im Urin – auch schwerer verdampfbare anorganische Komponenten (z.B. Calciumphosphat) vorhanden, so ist die reine Ir-Schlaufe eindeutig einer Schlaufe aus Pt/Ir oder reinem Pt überlegen. Durch die Vorbehandlung des Urins mit einem Salpeter/Schwefelsäure-Gemisch und der hohen Einsatztemperatur der Ir-Schlaufe sind die Interferenzen so gering, daß sich die Steigungen ($\Delta A/\Delta c$) von unterschiedlichen Urinproben und einer reinen Pb-Spurenlösung nur gering unterscheiden.

Die Empfindlichkeit der Methode kann durch das Aufstauen des Atomdampfes in einem in der Flamme befindlichen keramischen Rohr wesentlich gesteigert werden.

Literatur

- Piper, K. G. & Higgins, G. (1967) *Proc. Ass. Clin. Biochem.* 4, 190.
- Meltzer, L. E., Rutman, J., George, P., Rutman, R. & Mitchell, J. R. (1962) *Amer. J. Med. Sci.* 244, 282–289.
- Consolazio, C. F., Nelson, R. A., Matoush, L. O., Huges, R. C. & Urone, P. (1964) *US Army Med. Res. Nutr. Lab. Report* 284.
- Culebras, J. M. A. & Dean-Guelvenzu, M. (1974) *Trace Element Metabolism in Animals*, University Park Press/Baltimore, S. 473.
- Schroeder, H. A. & Nason, A. P. (1971) *Clin. Chem.* 17, 461–474.
- Kehoe, R. A. (1961) *J. Royal Inst. Publ. Health* 24, 81.
- Shiehls, D. O. (1954) *Aust. Ann. Med. (Sydney)* 3, 225.
- Kopito, L. & Shwachman, H. (1967) *J. Lab. Clin. Med.* 70, 326–332.
- Elliot, J. S. & Ribeiro, M. O. (1973) *Invest. Urol.* 10, 253.
- Perry, H. M. & Perry, E. F. (1959) *J. Clin. Invest.* 38, 1452–1463.
- Fukabori, S. & Nakaaki, K. (1974) *Rodo Kagaku (Japan)* 50, 249.
- Tada, O., Nakaaki, K. & Fukabori, S. (1972) *Rodo Kagaku (Japan)* 48, 14–18.
- Selander, S. & Cramer, K. (1970) *Brit. J. Ind. Med.* 27, 28.
- Adkins, B. L., Barnes, D. E. & Schamschula (1974) *Bull. Wld. Hlth. Org.* 50, 495.
- Kehoe, R. A., Cholak, J. & Story, R. V. (1940) *J. Nutr.* 19, 579–592.
- Goldwater, L. J. & Hoover, A. W. (1967) *Arch. Environ. Health* 15, 60–63.
- Barry, P. S. I. & Mossman, D. B. (1970) *Br. J. Ind. Med.* 27, 339–351.
- Rechnitz, G. A. & Kenny, N. C. (1970) *Analyt. Lett.* 3, 259–271.
- Suzuki, T., Matsubara-Khan, J. & Matsuda, A. (1972) *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 7, 26–32.
- Willis, J. B. (1962) *Anal. Chem.* 34, 614–617.
- Selander, S. & Cramer, K. (1968) *Br. J. Ind. Med.* 25, 139–143.
- Farrelly, R. O. & Pybus, J. (1969) *Clin. Chem.* 15, 566–574.
- Lorimier, D. F. & Fernandez-Garcia, J. G. (1970) *Helv. Chim. Acta* 53, 1990–1992.
- Holroyd, P. M. & Snodin, D. J. (1972) *Ass. Publ. Analysts* 10, 110–113.
- Zurlo, N., Griffini, A. M. & Colombo, G. (1969) *Anal. Chim. Acta* 47, 203–208.
- Vens, M. D. & Lauwerys, R. (1972) *Arch. Mal. Prof. Med. Trav. Secur. Soc.* 33, 97–105.
- Welz, B. (1975) *Atomabsorptions-Spektroskopie*, Verlag Chemie/Weinheim, 2. Aufl. S. 115.
- l.c. (27), S. 114, Abb. 55, Bildunterschrift.
- Heinrichs, H. (1979) *Fresenius Z. Anal. Chem.* 295, 355–361.
- Alt, F. & Massmann, H. (1978) *Spectrochim. Acta* 33B, 337–342.
- Oelschläger, W. & Lautenschläger, W. (1977) *Fresenius Z. Anal. Chem.* 287, 28–36.
- Behne, D., Brätter, P. & Wolters, W. (1975) *Fresenius Z. Anal. Chem.* 277, 355–358.
- Lagesson, V. & Andrasko, L. (1979) *Clin. Chem.* 25, 1948–1953.
- Ediger, R. D. (1975) *Atomic Absorpt. Newsl.* 14, 127–130.
- Allain, P. & Mauras, Y. (1979) *Clin. Chim. Acta* 91, 41–46.
- Kubasik, N. P. & Volosin, M. T. (1973) *Clin. Chem.* 19, 954–958.
- Döllefeld, E. (1971) *Aerzt. Lab.* 17, 369–371.
- Delves, H. T. (1970) *Analyst* 95, 431–438.
- Kahn, H. L. & Sebastyen, J. S. (1970) *Atomic Absorpt. Newsl.* 9, 33–38.
- Olsen, E. D. & Jatlow, P. I. (1972) *Clin. Chem.* 18, 1312–1317.
- Heinemann, G. (1973) *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.* 11, 197–201.
- Butgereit, G. (1973) *Fresenius Z. Anal. Chem.* 267, 81–88.
- Jackson, W., Fuller, T. D., Mitchell, D. G. & Aldous, K. M. (1975) *Atomic Absorpt. Newsl.* 14, 121–123.
- Berndt, H. & Messerschmidt, J. (1979) *Spectrochim. Acta* 34B, 241–56.
- Berndt, H. & Messerschmidt, J. *Analyt. Chim. Acta*, zur Publikation eingereicht.
- Berndt, H. & Messerschmidt, J. (1981) *Spectrochim. Acta* 36B, 809–819.
- Gücer, S. & Berndt, H. (1981) *Talanta* 28, 334–336.

Dr. H. Berndt
Institut für Spektrochemie
und angewandte Spektroskopie
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11
D-4600 Dortmund 1